

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT ✓
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

0992 6621

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 731 831

②1 N° d'enregistrement national :

95 03137

⑤1 Int Cl⁶ : G 21 F 9/06, G 21 C 19/46, B 01 D 61/02, 71/30, 71/82,
71/56

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.03.95.

③0 Priorité :

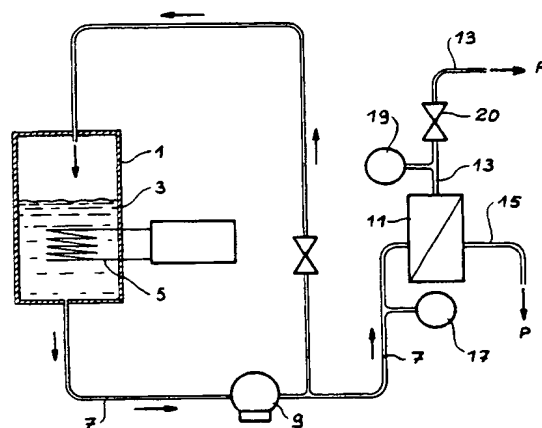
④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 20.09.96 Bulletin 96/38.⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L ENERGIE
ATOMIQUE ETABLISSEMENT DE CARACT SCIENT TECH
ET INDUST — FR et COGEMA COMPAGNIE
GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES — FR.⑦2 Inventeur(s) : LEMAIRE MARC, FOOS JACQUES,
GUY ALAIN, GAUBERT ERIC, BARDOT COLETTE,
CHOMEL RODOLPH, RADECKY JEAN JACQUES,
MAUREL ALAIN et BARNIER HENRI.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : BREVATOME.

⑤4 PROCÉDE POUR SEPARER LE SODIUM D'EFFLUENTS AQUEUX PROVENANT DU RETRAITEMENT
D'ELEMENTS COMBUSTIBLES NUCLEAIRES USES.⑤7 L'invention concerne un procédé pour séparer le so-
dium d'effluents aqueux provenant du retraitement d'élé-
ments combustibles nucléaires usés.

Selon l'invention, on introduit l'effluent (3) dans un mo-
dule de filtration tangentielle (11) dont les membranes sont
en polyaramide, polysulfone sulfonée ou ionomère perfluoré,
de façon à recueillir un perméat P contenant du sodium,
appauvri en élément(s) radioactif(s) et un rétentat R enrichi
en élément(s) radioactif(s).



FR 2 731 831 - A1



PROCÉDE POUR SEPARER LE SODIUM D'EFFLUENTS AQUEUX
PROVENANT DU RETRAITEMENT D'ÉLEMENTS COMBUSTIBLES
NUCLÉAIRES USÉS

DESCRIPTION

5 La présente invention a pour objet un procédé pour séparer le sodium d'effluents aqueux provenant du retraitement d'éléments combustibles nucléaires usés.

10 De façon plus précise, elle concerne l'utilisation des techniques à membranes poreuses chargées et de nanofiltration pour séparer le sodium des éléments radioactifs présents dans ces effluents.

15 Les effluents issus du retraitement d'éléments combustibles nucléaires usés contiennent généralement des quantités importantes de sels de sodium et des traces d'éléments radioactifs tels que Sr, Cs, UO_2 , Ru, etc. Généralement, ces effluents sont concentrés par évaporation, puis les concentrats sont soumis à une vitrification pour stocker les éléments
20 radioactifs dans une matrice vitreuse. Cependant, la présence de sodium en quantité importante dans ces effluents est néfaste pour la vitrification. Il est donc nécessaire de séparer le sodium des éléments radioactifs avant d'effectuer un tel traitement. Pour
25 cette séparation, on pourrait envisager d'utiliser des techniques de précipitation, d'extraction solide-liquide ou d'extraction liquide-liquide, mais l'emploi de telles techniques a pour inconvénient de conduire à l'obtention d'autres déchets qu'il
30 conviendra ensuite de traiter.

 La présente invention a précisément pour objet un procédé pour séparer le sodium d'effluents contenant des éléments radioactifs, qui présente l'avantage de ne pas conduire à la production d'autres
35 déchets, grâce à l'emploi des techniques à membranes

poreuses chargées ou de nanofiltration, pour concentrer sélectivement les éléments radioactifs dans une solution aqueuse et séparer le sodium en solution aqueuse.

5 Les techniques membranaires font appel à une membrane semi-perméable qui est une barrière située entre deux milieux homogènes, opposant une inégale résistance au passage de différents constituants d'un fluide (suspension, soluté, solvant). La force
10 agissante peut être due à un gradient de pression (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse), un gradient de concentration (dialyse) ou de potentiel électrique (électrodialyse).

Les techniques de nanofiltration utilisent
15 des membranes dont le seuil de coupure vis à vis de solutés neutres est compris entre 300 et 1000 g. mol⁻¹. D'autres part ces membranes présentent la particularité d'être sélectives vis à vis des ions en solution par une rétention plus importante des ions
20 multivalents. Les membranes utilisées peuvent être organiques, minérales ou organo-minérales.

Ainsi, on a décrit dans le document WO-92/06775 des membranes de nanofiltration organo-minérales comprenant une couche active en
25 polymère tel que les polysulfones sulfonées, les polybenzimidazolones, les polyfluorures de vinilydène greffés et les ionomères perfluorés comme le Nafion®. Ces membranes ont des propriétés de rétention élevées pour les polyéthylène glycols. Leur seuil de coupure
30 défini comme la masse molaire minimale pour avoir un taux de rétention égal à 90 % se situe dans la gamme 300 à 1000 g.mol⁻¹.

Le document de A.G. Gregory "Desalination of sweet-type whey salt dripping for whey solids
35 recovery" Bulletin of the IDF 212 - Chapter 7,

p. 38-49, indique les propriétés de rejet du ClNa de membranes en polyaramide.

Le document FR-A-2 600 264 décrit également des membranes organominérales comprenant un support poreux inorganique et une membrane microporeuse en polymère organique tel que les polysulfones, les polyamides, les esters cellulosiques et les éthers cellulosiques. Ces membranes peuvent être utilisées pour la déminéralisation de l'eau.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de séparation du sodium d'effluents aqueux provenant du retraitement d'éléments combustibles nucléaires usés, utilisant une membrane qui retient beaucoup plus les ions des éléments radioactifs que les ions sodium, de façon à pouvoir séparer le sodium dans une solution aqueuse et obtenir pour la vitrification une solution aqueuse appauvrie en sodium contenant pratiquement la totalité des éléments radioactifs.

Selon l'invention, le procédé pour séparer le sodium d'au moins un élément radioactif présent dans un effluent aqueux provenant du retraitement d'éléments combustibles nucléaires usés, se caractérise en ce que l'on fait passer l'effluent à travers une membrane poreuse chargée ou une membrane de nanofiltration dont la couche active est constituée par un polyaramide, une polysulfone sulfonée, une polybenzimidazolone, un polyfluorure de vinylidène greffé ou non, un polyamide, un ester cellulosique, un ether cellulosique ou un ionomère perfluoré, en appliquant entre les deux faces opposées de la membrane une différence de pression de façon à recueillir un perméat contenant du sodium appauvri en élément(s) radioactif(s) et un rétentat enrichi en élément(s) radioactif(s). Les éléments radioactifs qui peuvent être séparés par ce procédé sont par exemple le

B 11709 MDT

strontium, le césium, l'uranium, le ruthénium et le manganèse.

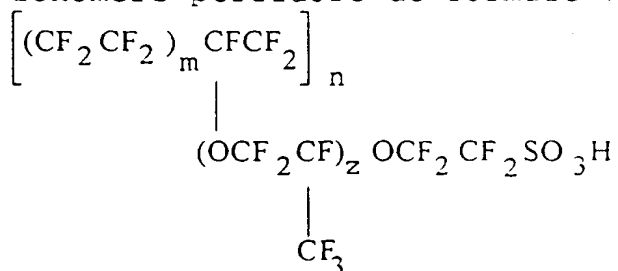
Les membranes utilisées peuvent être une membrane commerciale de nanofiltration FILMTEC NF 70 ou
 5 une membrane telle que celles décrites dans le document WO-92/06775 ou encore une membrane telle que celle décrite dans le document FR-A-2 600 264.

Grâce au choix des membranes utilisées dans l'invention, on peut obtenir en fin d'opération une
 10 première solution aqueuse contenant du sodium et une seconde solution aqueuse contenant pratiquement la totalité des éléments radioactifs et du sodium en quantité bien inférieure à celle de l'effluent aqueux de départ.

Les membranes utilisées dans l'invention peuvent comporter une couche active en polyaramide, en polysulfone sulfonée ou en ionomère perfluoré, et cette
 15 couche active est généralement disposée sur un support poreux inorganique avec interposition éventuelle d'une couche intermédiaire en matériau inorganique de
 20 porosité inférieure à celle du support. Elles peuvent être fabriquées par les procédés décrits dans WO 92/06775 ou FR-A-2 600 264.

De préférence, dans l'invention, on utilise
 25 l'une des membranes suivantes :

1) une membrane comportant un support poreux inorganique en alumine revêtu d'une couche intermédiaire en TiO_2 et d'une couche active en ionomère perfluoré de formule :



30

B 11709 MDT

avec

$$5 \leq m \leq 13,5$$

$$n \leq 1000, \text{ et}$$

$$z = 1, 2, 3.$$

5 2) une membrane en polyaramide tel que celui répondant à la formule donnée sur la figure 4 annexée.

 3) une membrane comprenant un support poreux en alumine revêtu d'une couche en polysulfone sulfonée.

10 Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on utilise de préférence la technique de filtration tangentielle qui limite le phénomène d'accumulation des espèces retenues à la surface de la
15 membrane, car la circulation du rétentat provoque une forte turbulence au voisinage de la membrane ; de plus, ce type de filtration permet une utilisation en continu.

 Dans ce but, on peut utiliser des modules
20 sous forme de tubes ou de plaques parallèles tels que ceux utilisés classiquement dans cette technique. On peut aussi utiliser des modules dans lesquels les membranes sont des membranes planes enroulées en spirale autour d'un tube perforé et creux destiné à
25 collecter le perméat.

 Pour obtenir les taux de rétention voulus, on peut agir sur le pH de l'effluent aqueux, la différence de pression, la vitesse de circulation du rétentat et la température utilisés.

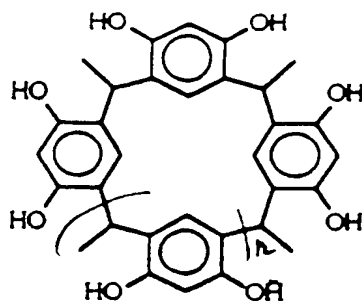
30 Généralement, le pH de l'effluent aqueux est de 3 à 9, car on obtient dans ces conditions de bons taux de rétention des éléments radioactifs par rapport au sodium. Lorsque l'effluent aqueux à traiter a un pH qui se situe hors de cette gamme, on peut

ajuster préalablement son pH à la valeur voulue par addition de NaOH ou de HNO₃.

La différence de pression appliquée entre les deux faces de la membrane peut varier dans une large gamme, mais de bons résultats sont obtenus avec une différence de pression allant de 0,2 à 2,5 MPa.

Dans certains cas, on peut améliorer le taux de rétention de la membrane pour le(s) élément(s) radioactif(s) par complexation d'un ou plusieurs éléments présents dans l'effluent. Dans ce cas, on ajoute à l'effluent aqueux avant son passage à travers la membrane un agent complexant au moins l'un des éléments radioactifs présents dans l'effluent. A titre d'exemples d'agents complexants améliorant la séparation Sr/Na, on peut citer l'acide éthylène diamine tétracétique, les poly (acide acrylique), les poly (acide vinylsulfonique), les sels de ces acides et le polyéthylèneimine.

A titre d'exemple d'agent complexant utilisable pour séparer le sodium du césium, on peut citer les tétraméthylcalixrésorcinolarènes de formule :



avec n étant un nombre entier allant de 1 à 5.

De tels calixarènes peuvent être obtenus par le procédé décrit dans "Two stereoisomeric macrocyclic resorcinol-acetaldehyde condensation products" A.G. Sverker Hogberg ; J. Org. Chem. 1980, 45, 4498-4500.

Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on choisit également les débits du rétentat de façon à obtenir la séparation souhaitée.

Généralement, on opère à la température ambiante ou à une température inférieure ou supérieure, allant par exemple de 5 à 35°C.

Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on peut utiliser plusieurs modules en série et/ou en parallèle, en utilisant éventuellement des membranes différentes dans certains modules pour augmenter les taux de rejet vis-à-vis de certains éléments par rapport au sodium, afin d'obtenir en fin d'opération une solution aqueuse de sodium ne contenant pratiquement aucun élément radioactif, qui peut être rejeté dans l'environnement.

Ce procédé est donc très avantageux, car on obtient ainsi une solution aqueuse d'éléments radioactifs convenant au traitement de vitrification, sans générer d'autres déchets à conditionner.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisation donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures 1 à 16 annexées.

La figure 1 est une représentation schématique de l'installation de mise en oeuvre du procédé de l'invention.

La figure 2 illustre une membrane de nanofiltration tubulaire susceptible d'être utilisée dans l'installation de la figure 1.

La figure 3 illustre un module spirale de nanofiltration utilisable dans l'installation de la figure 1.

La figure 4 représente la formule d'un polyaramide utilisé dans l'invention.

Les figures 5 à 9 sont des diagrammes représentant l'influence de la pression, du pH, de la concentration en strontium ou de la concentration en sodium, sur le taux de rétention de membranes de nanofiltration utilisées dans l'invention.

La figure 10 illustre les résultats obtenus en utilisant plusieurs modules de nanofiltration successifs pour séparer le sodium d'un effluent contenant du strontium.

Les figures 11 et 12 illustrent l'influence du pH de complexation du strontium par l'acide éthylène diamine tétracétique ou le poly(acide acrylique), sur le taux de rétention de la membrane.

Les figures 13 à 16 illustrent l'influence de la concentration en sodium et de la pression sur les taux de rétention de deux membranes poreuses chargées conformes à l'invention.

Les figures 17 à 20 illustrent l'influence du pH sur les taux de rétention d'une membrane de nanofiltration avec les complexants respectifs suivants :

- poly(acide vinylsulfonique) (PVSA), polyéthylène imine (PEI), poly(acide acrylique) (PAA) et acide éthylènediamine tétracétique (EDTA).

La figure 21 illustre l'influence de la concentration en agent complexant (tétraméthylcalix[4]-résorcinolarène) sur les taux de rétention d'une membrane de nanofiltration vis-à-vis du sodium et du césium.

Les figures 22 et 23 illustrent l'influence de la pression transmembranaire sur les taux de rétention de la membrane, pour le sodium et le césium, en présence de l'agent complexant utilisé pour la figure 21.

La figure 24 est le schéma d'une installation de séparation Cs/Na par nanofiltration-complexation.

La figure 25 illustre l'influence du
5 facteur de concentration volumique (FCV) sur les taux de rétention d'une membrane de nanofiltration, en utilisant PAA comme complexant.

Le facteur de concentration volumique est défini par le formule :

10

$$FCV = \frac{\text{Volume initial d'effluent (alimentation)}}{\text{Volume final d'effluent (volume du rétentat)}}$$

La figure 26 est le schéma d'une installation de diafiltration utilisant PAA comme
15 complexant.

La figure 27 illustre l'influence de la teneur en complexant PAA sur les taux de rétention d'une membrane de nanofiltration.

La figure 28 illustre l'influence de la
20 pression sur les taux de rétention d'une membrane de nanofiltration avec complexation par PAA.

Sur la figure 1, on a représenté une installation d'un module de filtration tangentielle, qui comprend un réservoir 1 contenant l'effluent 3 à
25 traiter qui peut être maintenu à une température appropriée par un cryostat 5. L'effluent à traiter est introduit à partir du réservoir 1 par une conduite 7 munie d'une pompe 9 dans le module de filtration 11 duquel on soutire le rétentat R par la conduite 13 et
30 le perméat P par la conduite 15. Les conduites 7 et 13 sont équipées de manomètres 17 et 19 et la conduite 13 est munie d'une vanne 20.

Dans le dispositif de filtration 11, on peut utiliser des membranes tubulaires telles que celle

représentée sur la figure 2 ou des modules en spirale tels que celui représenté sur la figure 3.

Sur la figure 2, on voit en perspective, une membrane tubulaire comportant un support 21 en
5 matériau inorganique, par exemple en alumine α revêtue d'une couche intermédiaire 23 inorganique, par exemple en TiO_2 , et d'une couche active 25, par exemple en Nafion[®].

Le diamètre interne du tube d est par
10 exemple de 7 mm, l'épaisseur de la couche active 25 peut être de 0,1 μm , l'épaisseur de la couche inorganique 23 peut être de 3 à 5 μm et l'épaisseur du support en alumine peut être de 1,5 mm. Avec des tubes de ce type, on fait circuler l'effluent à traiter à
15 l'intérieur du tube; on recueille ainsi le rétentat R à la sortie du tube et le perméat P à la périphérie du tube.

Un ensemble de tubes de ce type peut être monté de façon classique dans une enceinte entre deux
20 plaques d'extrémités qui déterminent avec l'enceinte un espace d'introduction de l'effluent et un espace de collection du rétentat, le perméat étant recueilli dans l'enceinte.

Sur la figure 3, on a représenté un module
25 en spirale comportant deux membranes semi-perméables 31 et 33 enroulées en spirale autour du tube support 35 creux et perforé, qui délimite un tube de collection du perméat P. Les deux membranes sont maintenues à un écartement approprié par un grillage d'espacement 37 et
30 disposées dans un tube étanche 38. Avec un tel module, on fait circuler l'effluent dans l'espace entre les membranes 31 et 33 muni du grillage 37 et on collecte le perméat dans l'espace illustré par les flèches qui mènent au tube 35.

Les exemples qui suivent illustrent les résultats obtenus avec le procédé de l'invention.

Exemple 1

Dans cet exemple, on traite un effluent aqueux (pH de 5,5) comprenant 2 g/l d'ions Na^+ , 25 mg/l d'ions Sr^{++} , 25 mg/l d'ions UO_2^{++} et 25 mg/l d'ions Cs^+ , en utilisant comme membrane la membrane commercialisée sous la dénomination FILMTEC NF70 qui est constituée par un module spirale tel que celui de la figure 3 utilisant des membranes en polyaramide dont la formule est donnée sur la figure 4. La membrane FILMTEC NF 70 présente une perméabilité à l'eau bidistillée de $4,5 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

Dans cet exemple, on étudie l'influence de la pression appliquée sur le taux de rétention du sodium, du césium, du strontium et de l'uranium.

Le taux de rétention TR est défini par la formule :

$$\text{TR} = [(C_0 - C_p) / C_0] \times 100$$

dans laquelle C_0 représente la concentration de l'élément dans l'alimentation et C_p représente la concentration de l'élément dans le perméat.

Dans chaque cas, quelle que soit la pression appliquée à l'effluent, on fait fonctionner l'installation à 27°C , à la pression atmosphérique du côté perméat et à un débit constant de rétentat d'une valeur de 800 l/h, et on détermine les concentrations en éléments du rétentat et du perméat par spectrométrie d'absorption atomique dans le cas du sodium, du césium et du strontium et par torche à plasma dans le cas de l'uranium.

Les résultats obtenus pour des pressions allant de 0,25 à 1,5 MPa sont donnés sur la figure 5.

Les courbes de cette figure illustrent les taux de rétention du Cs, du Na, du Sr et de U, en fonction de la pression appliquée. Ces courbes montrent que le césium et le sodium sont moins retenus que le strontium ou que les autres cations multichargés, ce qui permet de séparer le sodium de l'uranium et du strontium.

Exemple 2

Dans cet exemple, on étudie également l'influence de la pression sur les taux de rétention du Na, du Cs, du Sr et de U en utilisant un effluent ayant la même composition que celui de l'Exemple 1 mais une membrane de nanofiltration tubulaire TN260 dont la couche active est en Nafion®, et qui a une structure telle que celle illustrée sur la figure 2.

Cette membrane comprend un support en alumine α de 1,5mm une couche intermédiaire de TiO_2 de 3 à 5 μm et une couche nanofiltrante en Nafion® de 0,1 μm environ. Elle présente une perméabilité à l'eau bidistillée de 3,5 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

Dans ce cas, on opère à 35°C avec un débit de rétentat de 800 l/h. Les résultats obtenus lorsqu'on fait varier la pression de 1MPa à 2,5 MPa sont représentés sur la figure 6.

Comme avec la membrane FILMTEC NF70, le sodium et le césium sont moins retenus que le strontium et l'uranium.

Exemple 3

Dans cet exemple, on étudie l'influence du pH de l'effluent sur le taux de rétention du sodium et du strontium en utilisant comme membrane la membrane FILMTEC NF70 utilisée dans l'Exemple 1 et un effluent aqueux contenant 2 g/l de Na^+ et 25 mg/l de Sr^{++} . On applique entre les deux faces de la membrane une différence de pression de 0,9 MPa et on règle le débit

de rétentat de 800 l/h. On opère à une température de 27°C.

Les taux de rétention en sodium et en strontium obtenus dans ces conditions, en fonction du pH de l'effluent, sont représentés sur la figure 7. Sur cette figure, on voit que le sodium est toujours moins retenu que le strontium. Cependant le calcul des sélectivités Sr/Na (définie par : Sélectivité Sr/Na = $(100 - \text{TRNa}) / (100 - \text{TRSr})$) montre une meilleure
10 séparation Sr/Na aux pH élevés :

pH rétentat	TRNa	TRSr	Sélectivité Sr/Na = $(100 - \text{TRNa}) / (100 - \text{TRSr})$
3,06	76,3	92,6	3,2
4,08	67,6	92,5	4,3
5,39	73	93	3,86
6	77,6	95	4,5
6,6	77,6	96,6	6,6
9	81,7	98	9,15

Exemple 4

Dans cet exemple, on étudie l'influence de la concentration en strontium sur les taux de rétention de la membrane FILMTEC NF70. On part d'un effluent ayant un pH de 4,5 contenant 2 g/l de Na⁺ et on fait varier la concentration en strontium de 0 à $6,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$. On réalise la filtration sous une différence de pression de 0,4 MPa à une température de 26°C, en réglant le débit de façon que le débit de rétentat soit de 800 l/h.
15
20

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8. Sur cette figure, on remarque que lorsque la teneur en Sr baisse la sélectivité Sr/Na passe par un minimum.

5 **Exemple 5**

Dans cet exemple, on étudie l'influence de la concentration en sodium sur les taux de rétention de la membrane FILMTEC NF70.

10 Dans ce cas on utilise un effluent liquide ayant un pH de 5,5 , une concentration en Sr^{2+} de 25 mg/l et on applique une différence de pression de 1,2 MPa avec un débit de rétentat de 800 l/h. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 9 où l'on voit une baisse de la sélectivité $\text{Sr}^{2+} / \text{CS}^+$ jusqu'à
15 une valeur de 2,6 à 3,5 M en NaNO_3 .

Les résultats des exemples 1 à 5 montrent que la membrane FILMTEC NF70 peut être utilisée pour obtenir à partir d'un effluent aqueux une solution aqueuse de sodium ne contenant pratiquement pas
20 d'élément radioactif.

Exemple 6

Sur la figure 10, on a représenté une installation de traitement d'un effluent aqueux, contenant du strontium et du sodium. Cette installation
25 comprend plusieurs modules de nanofiltration en série et en parallèle, en vue d'obtenir à la sortie de l'installation une solution aqueuse de sodium pouvant être rejetée dans la mer et une solution de strontium, ayant une faible teneur en sodium pouvant être traitée
30 par vitrification.

Sur cette figure, on voit que l'installation comprend un premier module de nanofiltration 110 dans laquelle on introduit par la conduite 111 l'effluent aqueux à traiter.

Le perméat qui sort du module de nanofiltration par la conduite 113 est traité en série dans deux modules de nanofiltration 115a et 115b, le rétentat produit dans chacun de ces modules étant
5 recyclé par la conduite 119 dans le premier module de nanofiltration 110. La solution sortant du dernier module de nanofiltration 115b par la conduite 121 est constituée par une solution aqueuse contenant essentiellement du sodium qui peut être rejeté dans la
10 mer.

Le rétentat sortant du premier module de nanofiltration 110 par la conduite 123 est traité en série dans les modules 125a, 125b, 125d et 125e, les perméats obtenus dans chaque module étant recyclés avec
15 l'effluent aqueux à traiter dans le premier module de nanofiltration 110.

A la sortie du dernier module de nanofiltration 125e, on obtient un rétentat contenant peu de sodium et la majeure partie des éléments
20 radioactifs. On fait fonctionner chaque module de nanofiltration de façon à obtenir un débit de perméat et un débit de rétentat identique.

Les débits recyclés et traités et les concentrations en strontium et en sodium des différents
25 flux sont donnés sur la figure 10. La différence de pression appliquée dans chaque module est de 0,5 MPa.

Au vu de cette figure, on remarque que la solution de rétentat sortant du dernier module de nanofiltration a été enrichie en strontium par rapport
30 au sodium et qu'elle peut être dirigée directement sur une installation de vitrification. En revanche, le perméat obtenu à la sortie du module de nanofiltration 115b contient très peu de strontium par rapport au sodium et peut être rejeté directement dans la mer.

Dans cette installation, pour compenser les quantités de Sr envoyées à la vitrification et faire fonctionner l'installation à concentration constante en strontium, on ajoute du strontium à l'alimentation, soit 112 mg/l de Sr. L'ajout d'une petite quantité de strontium non radioactif (ou d'un autre élément) est une dilution isotopique qui permet de faire fonctionner la membrane à son maximum d'efficacité de rétention de ce cation (ou d'un autre élément).

Cette installation permet de traiter $1,9 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ dans le cas de la membrane FILMTEC NF70.

Exemple 7

Dans cet exemple, on traite un effluent aqueux contenant du sodium, du strontium, du césium ayant la même composition que celui de l'Exemple 1, mais on améliore le taux de rétention du strontium par addition d'un complexant constitué par l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) à une concentration de 0,04 mol/l, ce qui correspond à 0,5 éq. par rapport à Na^+ .

Pour traiter l'effluent, on utilise le module de nanofiltration représenté sur la figure 3 avec la membrane FILMTEC NF70. La différence de pression appliquée est de 0,5 MPa et le débit de rétentat est fixé à 800 l/h. La température est de 25°C.

On étudie l'influence du pH de l'effluent sur les taux de rétention du strontium, du sodium et du césium. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 11.

Au vu de cette figure, on remarque que la rétention du strontium est quasi-totale pour un pH supérieur à 6, et que les taux de rétention du césium et du strontium augmentent également avec le pH.

Exemple 8

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 7 pour traiter un effluent de même composition, mais en utilisant comme
 5 complexant le poly(acide acrylique) à une concentration de $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ce qui correspond à 2 équivalents de monomère par rapport à l'ensemble des ions Cs^+ , Sr^{++} et UO_2^{++} .

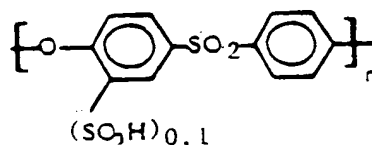
Les résultats obtenus sont représentés sur
 10 la figure 12 qui illustre l'évolution des taux de rétention du strontium, du césium et du sodium en fonction du pH.

Comme précédemment, on remarque que pour les pH supérieurs à 6, la rétention du strontium est
 15 quasi-totale.

Ainsi, avec la membrane FILMTEC NF70, la sélectivité optimale sodium-strontium est obtenue avec le poly(acide acrylique) à un pH supérieur à 7
 $\text{TR}(\text{Na}^+) = 72\%$ et $\text{TR}(\text{Sr}^{2+}) = 100\%$. Aussi, avec l'addition
 20 de poly(acide acrylique), on peut utiliser un seul module de nanofiltration pour rejeter à la mer une solution ne contenant que du sodium et envoyer à la vitrification une solution ne contenant que 10 % du sodium initial et la totalité du strontium. Un tel
 25 procédé permet de traiter $18,7 \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

Exemple 9

Dans cet exemple, on utilise une membrane poreuse chargée en polysulfone sulfonée disposée sur un support poreux en alumine α de 1,5 mm d'épaisseur et de
 30 rayon de pore égal à 0,2 μm . La polysulfone sulfonée utilisée a pour formule



La membrane a une perméabilité à l'eau bidistillée de
5 25 l.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹.

On étudie l'influence de la concentration
en sodium sur la séparation césium/sodium à partir d'un
effluent aqueux contenant 15 mg/l de Cs⁺ et des
concentrations en sodium variant de 0 à 0,0015 mol/l.
10 On réalise la filtration avec une différence de
pression de 0,2 MPa, à 25°C, et un débit de rétentat
égal à 500 l/h, soit une vitesse tangentielle de
filtration égale à 3,7 m/s.

Les résultats obtenus sont donnés sur la
15 figure 13 qui représente l'évolution des taux de
rétention du sodium et du césium en fonction de la
concentration en sodium.

Au vu de cette figure, on remarque que le
césium est plus retenu que le sodium et que la
sélectivité Cs⁺/Na⁺ baisse quand la concentration en
20 sodium augmente (Sélectivité Cs/Na = 2,3 à 2.10⁻⁴ M en
sodium et Sélectivité Cs/Na=1,5 à 1,6.10⁻³ M en
sodium).

Exemple 10

25 Dans cet exemple, on utilise la même
membrane que dans l'exemple 9 pour traiter un effluent
aqueux comprenant 15 mg/l de Cs⁺ et 5 mg/l de Na⁺, à
une température de 25°C, avec un débit de rétentat égal
à 500 l/h, soit une vitesse tangentielle de filtration
30 de 3,7 m/s, et on étudie l'influence de la différence
de pression appliquée entre les deux faces de la
membrane sur les taux de rétention du césium et du
sodium.

Les résultats obtenus sont donnés sur la
35 figure 14 qui représente l'évolution des taux de

rétention du sodium et du césium en fonction de la différence de pression appliquée. On remarque ainsi que la sélectivité sodium-césium augmente avec la pression transmembranaire.

5 **Exemple 11**

Dans cet exemple, on utilise une membrane poreuse chargée en polysulfone sulfonée déposée sur un support poreux en alumine α de rayon de pore égal à 0,2 μm , présentant une perméabilité à l'eau
10 bidistillée de $14 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. On traite avec cette membrane un effluent aqueux comprenant 15 mg/l de Cs^+ et des concentrations variables en sodium, en appliquant une différence de pression de 0,5 MPa à une température de 25°C , avec un débit de rétentat égal à
15 500 l/h, soit une vitesse tangentielle de filtration égale à 3,7 m/s.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 15 qui illustre les variations des taux de rétention du sodium et du césium en fonction de la
20 concentration en sodium.

Au vu de cette figure, on remarque que l'on obtient une sélectivité Cs^+/Na^+ qui diminue quand la concentration en sodium augmente (Sélectivité $\text{Cs}/\text{Na} = 2,5$ à $2,6.10^{-4} \text{ M}$ en sodium et Sélectivité $\text{Cs}/\text{Na} = 1,73$
25 à $8,1.10^{-3} \text{ M}$ en sodium).

Exemple 12

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 11 pour traiter un effluent aqueux comprenant 15 mg/l de Cs^+ et 200 mg/l
30 de Na^+ en opérant dans les mêmes conditions, mais on étudie l'influence de la différence de pression appliquée sur les taux de rétention en césium et en sodium.

Les résultats obtenus sont donnés sur la
35 figure 16 qui représente l'évolution des taux de

rétention en césium et en sodium en fonction de la pression appliquée. On obtient une bonne sélectivité césium-sodium et on remarque que la pression a peu d'influence sur la sélectivité.

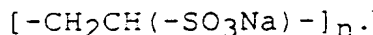
5 Les exemples 9 à 11 montrent que les membranes en polysulfone sulfonée présentent de bonnes propriétés de séparation Cs/Na.

Ainsi, en combinant dans la même installation de traitement d'effluents ces membranes
10 avec les membranes FILMTEC NF70, il est possible de séparer le sodium de tous les éléments radioactifs présents dans l'effluent aqueux à traiter.

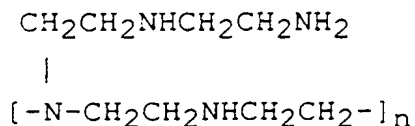
Exemples 13 à 16.

Dans ces exemples, on suit le même mode
15 opératoire que dans l'exemple 1 pour traiter un effluent aqueux ayant la même composition, en utilisant comme membrane la membrane commercialisée sous la dénomination FILMTEC NF 70 mais en ajoutant à l'effluent un agent complexant pour modifier la
20 sélectivité de la membrane.

Dans l'exemple 13, l'agent complexant est le sel de sodium du poly (acide vinylsulfonique) (PVSA) à 25% en poids, commercialisé par ALDRICH, qui présente un poids moléculaire de 2000 g/mol et répond à la
25 formule :



Dans l'exemple 14, on utilise un
30 polyéthylène imine (PEI) à 50% en poids, commercialisé par ALDRICH, qui répond à la formule :



35

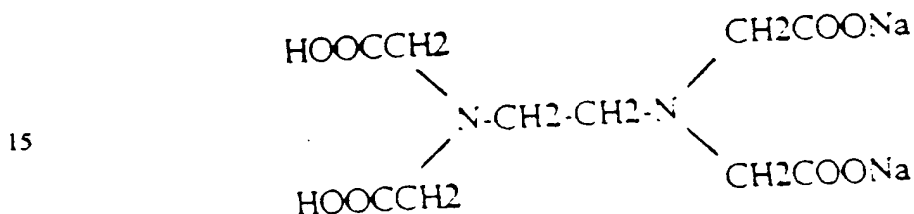
(poids moléculaire : 5000g/mol).

Dans l'exemple 15, on utilise comme agent complexant l'acide polyacrylique (PAA) à 65% en poids, commercialisé par ALDRICH, qui répond à la formule :



(poids moléculaire : 2000g/mol).

10 Dans l'exemple 16, on utilise le sel disodium de l'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA) sous forme dihydrate commercialisé par PROLABO, de formule :



20 Les conditions opératoires sont les suivantes :

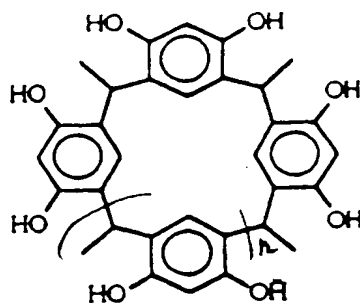
- [Na⁺] = 2 g/l
- [Sr²⁺] = [UO₂²⁺] = [Cs⁺] = 25 mg/l
- 25 -ΔP = 0,5 MPa
- Nombre d'équivalents du monomère de PAA, PEI ou PVSA/
(Sr²⁺ + UO₂²⁺ + Cs⁺) = 2
- Nombre d'équivalents d'EDTA / Na⁺ = 0,5
- T = 25°C
- 30 -Débit du rétentat = 800 l/h

Les résultats obtenus avec ces agents complexants en ce qui concerne les taux de rétention (TR en %) du strontium, du sodium et du césium sont donnés sur les figures 17 à 20.

Au vu de ces figures, on remarque que l'EDTA, la PEI et le PAA conduisent à une forte sélectivité Sr/Na avec une rétention quasi-totale du strontium dans un domaine de pH particulier à chaque complexant. L'EDTA et le PAA complexent le Sr pour un pH supérieur à 6 alors que le PEI fonctionne à un pH inférieur à 7. La nature du complexant peut donc être choisie selon le pH de l'effluent à traiter. L'uranium n'a été dosé que dans le cas du PAA : son taux de rétention est supérieur à 97,7 % pour un pH supérieur à 7.

Exemple 17.

Dans cet exemple, on sépare le sodium du césium en utilisant comme membrane de nanofiltration la membrane FILMTEC NF70, mais en ajoutant à l'effluent un agent complexant constitué par le tétraméthyl calix[4]résorcinolarène de formule :



avec $n = 1$

L'effluent aqueux ($\text{pH} = 9$) de départ contient :

2000 mg/l de Na^+ , et
10 mg/l de Cs^+ .

On réalise la séparation Na/Cs dans les conditions suivantes :

$\Delta P = 0,5 \text{ MPa}$

$T = 25^\circ\text{C}$

débit de rétentat = 800 l/h

en suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais en ajoutant à l'effluent le tétraméthyl calix[4]résorcinolarène à des concentrations allant de 0 à 80 équivalents d'unité résorcinol par atome de Cs.

Les résultats obtenus avec cet agent complexant en ce qui concerne les taux de rétention du césium et du sodium sont donnés sur la figure 21.

Sur cette figure, on voit que le taux de rétention du césium augmente avec la concentration en agent complexant.

Les sélectivités Cs/Na pour différentes concentrations en complexant (nombre d'équivalents d'unité résorcinol par Cs) sont données ci-après

Nombre d'équivalent d'unité résorcinol/Cs	0	25	50	75
Sélectivité Cs/Na	1,08	2,82	4,38	3,58

On obtient ainsi une bonne sélectivité Cs/Na. De plus, le calixarène ne transite pas au travers de la membrane FILMTEC NF 70, et le débit de la membrane voisin de $9,3 \text{ l. h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ n'est pas modifié par l'adjonction du calixarène.

Exemples 18 et 19

Dans ces exemples, on étudie l'influence de la force ionique et de la pression transmembranaire sur la séparation Cs/Na au moyen de la membrane FILMTEC NF 70, en présence de tétraméthyl calix[4]-résorcinolarène à une concentration représentant 50 équivalents d'unité résorcinol par Cs.

Dans les deux exemples, l'effluent aqueux (pH = 9) contient 10 mg/l de Cs^+ . Il contient de plus 2 g/l de Na^+ dans l'exemple 18, et 10 g/l de Na^+ dans l'exemple 19.

5 Dans les deux exemples, on opère dans les conditions suivantes :

$T = 30^\circ\text{C}$

débit de rétentat = 800 l/h

$\Delta P = 0$ à 1,6 MPa

10 Les taux de rétention TR (%) en Cs et Na obtenus en fonction de la différence de pression ΔP sont donnés sur les figures 22 (exemple 18) et 23 (exemple 19).

Les sélectivités Cs/Na sont les suivantes :

15

Pression transmembranaire ΔP (MPa)	Sélectivité Cs/Na $\text{Na}^+ = 2\text{g/l}$	Sélectivité Cs/Na $\text{Na}^+ = 10\text{g/l}$
0,5	3,4	2
1,0	3,5	1,9
1,5	3,5	1,8

On remarque ainsi que la pression transmembranaire a peu d'influence sur la sélectivité Cs/Na.

20 Par ailleurs, on remarque que la sélectivité baisse quand la force ionique augmente.

Exemple 20

25 Dans cet exemple, on décrit une installation de séparation Na/Cs utilisant des membranes FILMTEC NF 70 avec addition de tétraméthylcalix[4]résorcinolarène comme complexant.

Cette installation qui est illustrée sur la figure 24 permet de traiter un effluent ayant une concentration en Na^+ de 2000 mg/l et une concentration

de 25 mg/l, avec addition de 12,5 équivalents d'agent complexant par rapport au Cs.

Avec cette installation, en utilisant 4 modules de nanofiltration en série (241, 243a, 243b, 243c,) sur le circuit de perméat et un module de nanofiltration (245) sur le circuit de rétentat avec dilution par de l'eau, on peut obtenir un effluent ayant un rapport $[Na^+]/[Cs^+]$ de 20 300, et envoyer à la vitrification une solution plus concentrée en césium (rapport $[Na^+]/[Cs^+]$ de 8).

Exemple 21

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 et on étudie l'influence du facteur de concentration volumique (FCV) sur la complexation par l'acide polyacrylique (PAA) en utilisant une membrane FILMTEC NF 70.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- $\Delta P = 0,7$ MPa
- pH rétentat = 9
- Nombre d'équivalents de monomère de PAA/Cs + Sr + U + Ru = 2
- $[Na]_{initiale} = 2,5$ g/l
- $[Sr]_{initiale} = [Cs]_{initiale} = [UO_2]_{initiale} = [Ru]_{initiale} = 5$ mg/l
- $T = 25^\circ C$
- Débit du rétentat = 800 l/h.

La masse molaire du PAA utilisé est de 2000g/mol et sa concentration en solution est de 2 éq. de monomère par rapport à la somme des cations Sr, Cs, UO_2 , Ru.

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 25 qui représente les taux de rétention TR (en %) en U, Ru, Sr, Cs et Na en fonction du facteur de concentration volumique (FCV).

Ainsi, pour un FCV de 7, la moitié du sodium est éliminée de la solution initiale (en concentration relative aux éléments Sr, U, Ru). Les teneurs en Sr, Na et Cs du perméat augmentent avec le FCV alors que les taux de rétention du U et du Ru sont toujours supérieurs à 98%. Cette fuite en Sr et en Cs est provoquée par l'augmentation de la concentration en Na grandissant avec le FCV.

Pour éviter cette baisse de la rétention du Sr avec le FCV deux solutions sont envisagées : un fonctionnement en système de diafiltration pour maintenir la teneur en sodium constante ou bien une augmentation de la teneur en complexant.

Le système de diafiltration implique l'ajout d'une fraction d'eau pure pour stabiliser la concentration en sodium à la valeur maximale (environ 3500 mg/l) tolérée pour une complexation quasi-totale ($\text{TRSr} = 100 \%$) du Sr avec 2 équivalents de monomère de PAA par rapport aux cations multivalents.

Exemple 22.

Dans cet exemple, on décrit un système de diafiltration pour la séparation des cations multivalents et du sodium. Ce système qui est illustré sur la figure 26 permet de traiter un effluent ayant une concentration en sodium de 3500 mg/l et comporte une boucle de recyclage en continu sur la membrane FILMTEC NF70 d'une partie du rétentat.

On fait fonctionner cette installation dans les conditions suivantes :

- Association nanofiltration-complexation : FILMTEC NF 70 - PAA
- $\Delta P = 0,5 \text{ MPa}$
- Nombre d'équivalent de monomère de PAA / $\text{Mn}^{n+}=2$
- $\text{pH} > 7$
- $[\text{Na}^+] = 3,5 \text{ g/l}$

- $[M^{n+}]_{\text{initiale}} = 25 \text{ mg/l}$
- $TR_{Mn+} = 100 \%$
- $TR_{Na+} = 60\%$
- $T = 25^{\circ}\text{C}$.

5 On obtient ainsi une rétention des cations multivalents quasitotale et le perméat qui contient essentiellement du sodium peut être directement évacué dans la mer.

Exemple 23.

10 Dans cet exemple, on étudie l'influence de la concentration en agent complexant (PAA) sur le taux de rétention de l'uranium, du strontium, du césium et du sodium.

15 En effet, pour éviter une baisse de rétention du strontium avec l'augmentation de la concentration en sodium, on peut accroître la teneur en complexant pour déplacer l'équilibre de complexation vers la formation du complexe $Sr(PAA)$. Dans ce cas, on opère avec une membrane FILMTEC NF70 dans les

20 conditions suivantes :

- $\Delta P = 0,5 \text{ MPa}$
- $\text{pH}_{\text{rétentat}} = 9$
- $[Na^+] = 10 \text{ g/l}$
- $[Sr^{2+}] = [UO_2^{2+}] = [Cs^+] = 25 \text{ mg/l}$
- 25 - $T = 25^{\circ}\text{C}$
- Débit rétentat = 800 l/h.

30 Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 27 qui illustre les taux de rétention $TR(\text{en}\%)$ en fonction du nombre d'équivalents de monomère de PAA par rapport à Sr, Cs et U.

35 Au vu de cette figure, on remarque que pour des concentrations supérieures à 10 éq de monomère de PAA par rapport aux radioéléments, le taux de rétention de U est supérieur à 97,5 %. Cependant, la teneur en PAA responsable de la viscosité de la solution doit

être inférieure à une valeur qui réduirait trop le flux de filtration.

On observe encore de bons résultats avec des quantités de complexant correspondant à 50 éq. de monomère, soit 2g/l de PAA en solution, le débit de perméat étant toujours de 2,3 l/h.

Exemple 24.

Dans cet exemple, on traite un effluent ayant une forte concentration en sodium (50g/l) et on étudie l'influence de la pression sur la rétention de Mn^{2+} , en utilisant la membrane FILMTEC NF70 et 50 ou 100 éq. de monomère PAA par rapport aux cations présents dans l'effluent.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- pH réservoir = 9
- $[Na^+] = 50 \text{ g/l}$
- $[Sr^{2+}] = [UO_2^{2+}] = [Cs^+] = 25 \text{ mg/l}$
- $T = 25^\circ C$
- Débit rétentat = 1000 l/h.

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 28 qui représente les taux de rétention du sodium, du strontium et de UO_2 en fonction de la pression P (en MPa).

Ainsi on remarque qu'il existe toujours une sélectivité Sr/Na et une forte sélectivité UO_2/Na puisque la rétention d'uranium est toujours supérieure à 96%.

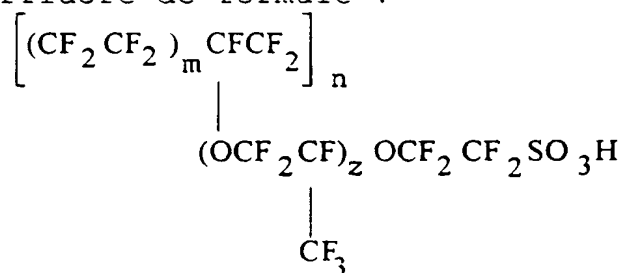
Dans le tableau qui suit, on a donné les sélectivités Sr/Na et UO_2/Na .

Pression transmembra- naire (MPa)	Nb d'équivalent de monomère de PAA/Cs+Sr+U	Sélectivité Sr/Na	Sélectivité U/Na
0,5	50	1,52	>23,9
1,0	50	1,95	>21,3
1,5	50	2,4	>18,9
0,5	100	1,8	>28,4
1,0	100	2,3	>26,4
1,5	100	2,8	>24,3

REVENDICATIONS

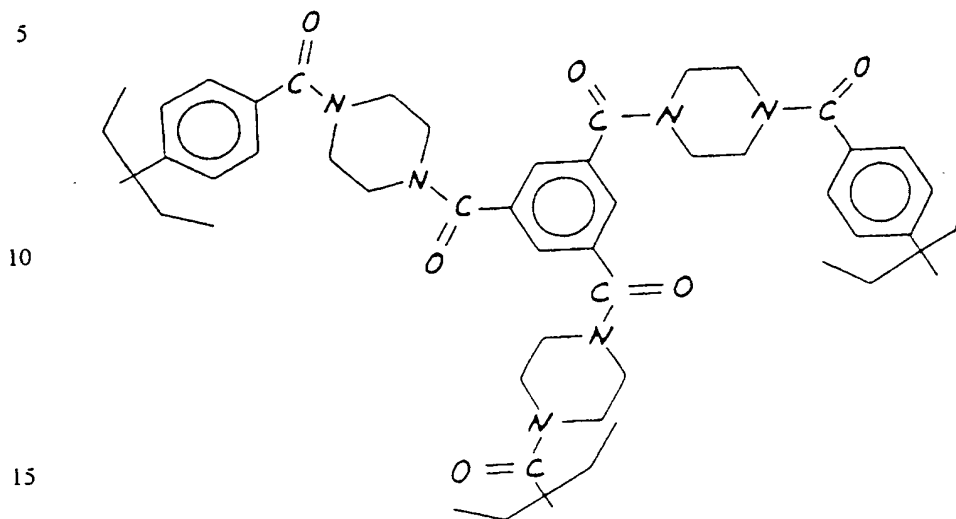
1. Procédé pour séparer le sodium d'au moins un élément radioactif présent dans un effluent aqueux provenant du retraitement d'éléments combustibles nucléaires usés, caractérisé en ce que l'on fait passer l'effluent à travers une membrane poreuse chargée ou une membrane de nanofiltration dont la couche active est constituée par un polyaramide, une polysulfone sulfonée, une polybenzimidazolone, un polyfluorure de vinylidène greffé ou non, un polyamide, un ester cellulosique, un ether cellulosique ou un ionomère perfluoré, en appliquant entre les deux faces opposées de la membrane une différence de pression de façon à recueillir un perméat contenant du sodium appauvri en élément(s) radioactif(s) et un rétentat enrichi en élément(s) radioactif(s).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la membrane poreuse chargée ou de nanofiltration comporte un support poreux inorganique en alumine revêtu d'une couche intermédiaire en TiO_2 et d'une couche active en ionomère perfluoré de formule :



avec m, n et x tels que
 $5 \leq m \leq 13,5$
 $n \geq 1000$
 $z = 1, 2, 3.$

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la membrane de nanofiltration est une membrane en polyaramide répondant à la formule:



4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la membrane poreuse chargée comprend un support poreux en alumine revêtu d'une couche en polysulfone sulfonée.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'effluent aqueux a un pH de 3 à 9.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la différence de pression entre les deux faces opposées de la membrane est de 0,2 à 2,5 MPa.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on ajoute à l'effluent aqueux à traiter un agent complexant au moins l'un des éléments radioactifs présents dans l'effluent.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent complexant est un acide

B 11709 MDT

éthylène diamine tétracétique, un poly(acide acrylique), un poly(acide vinylsulfonique), un sel de ces acides ou un polyéthylène imine.

5 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément radioactif est choisi parmi le strontium, le césium, l'uranium, le ruthénium et le manganèse.

10 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'élément radioactif est le strontium.

11. Procédé selon la revendication 7, pour séparer le sodium du césium, caractérisé en ce que l'agent complexant est le tétraméthyl calix[4]résorcinolarène.

15 12. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'élément radioactif est le césium.

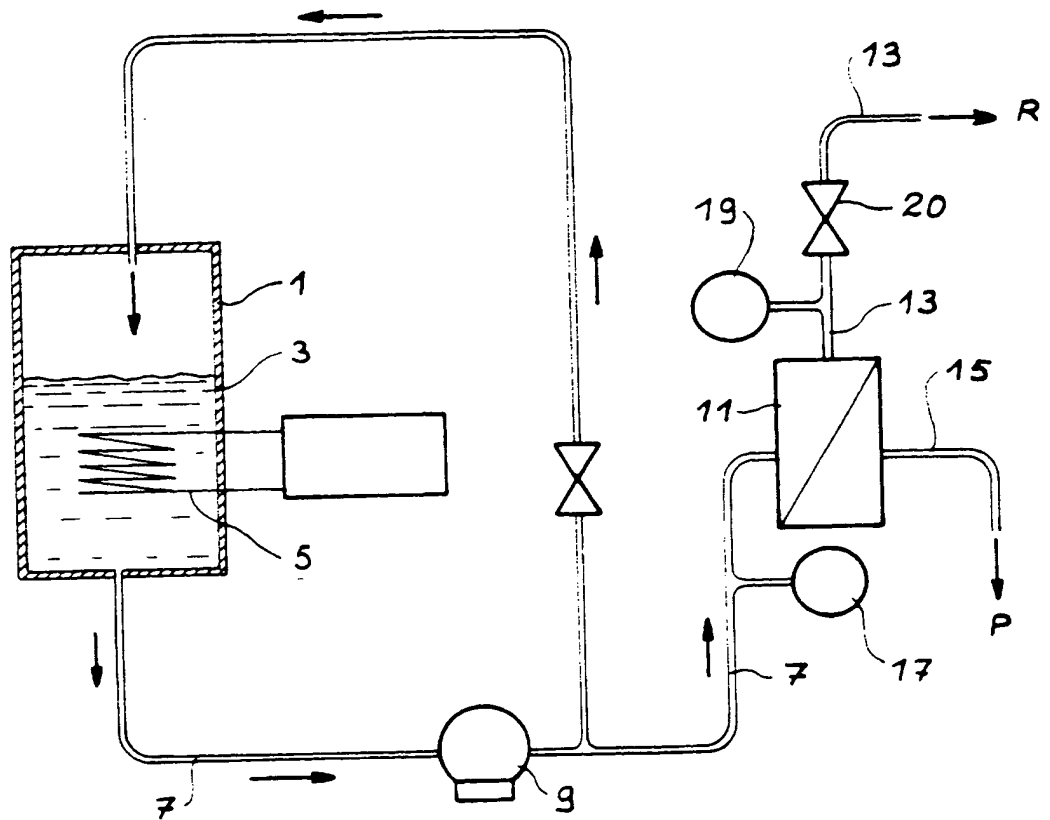


FIG. 1

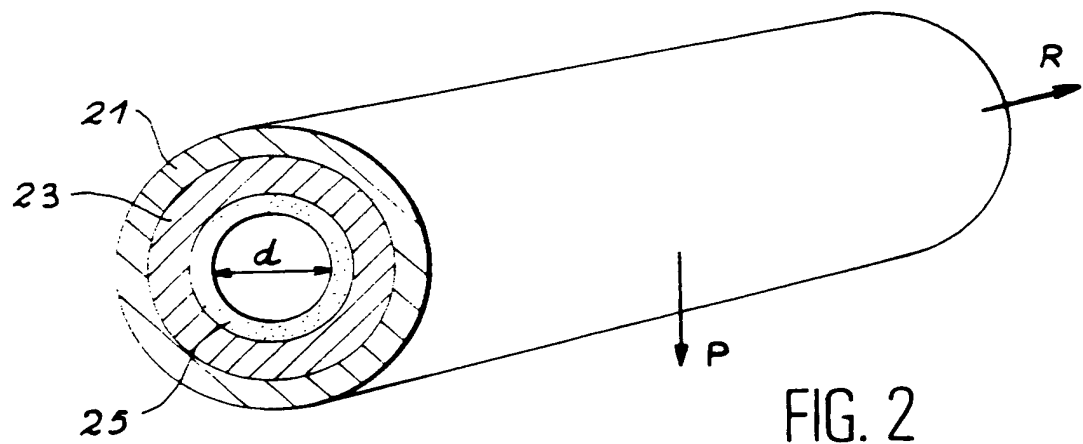


FIG. 2

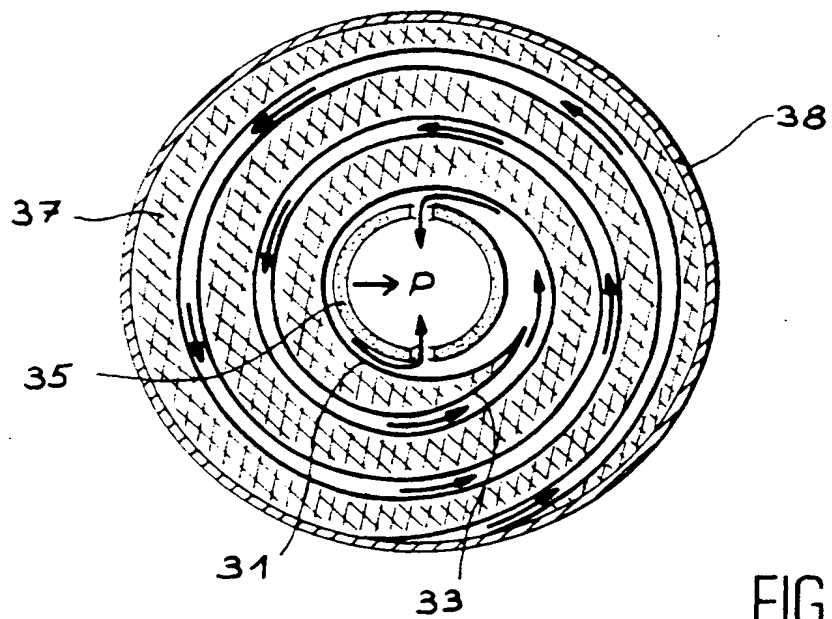


FIG. 3

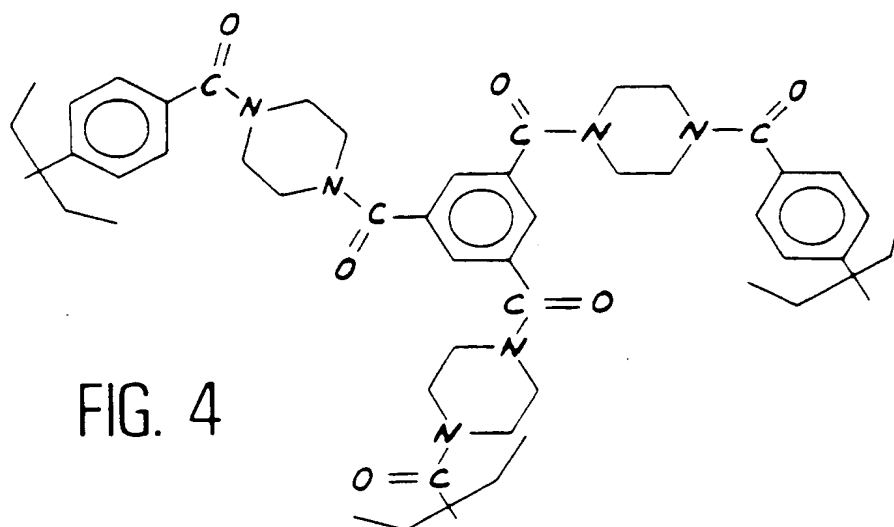


FIG. 4

FIG. 5

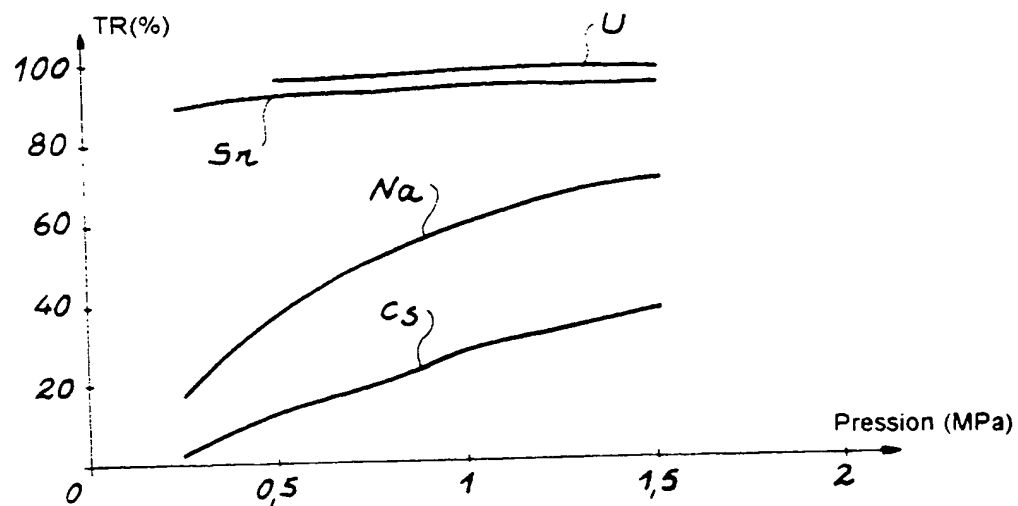


FIG. 6

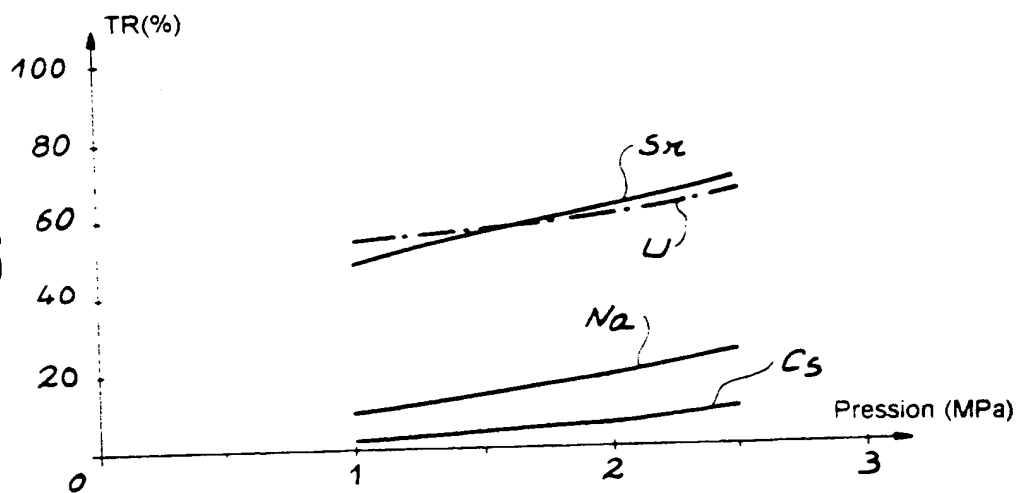


FIG. 7

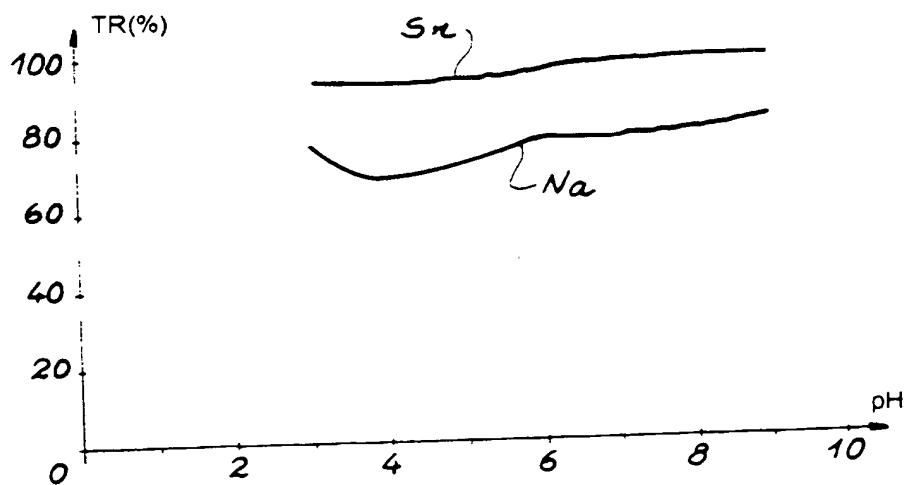


FIG. 8

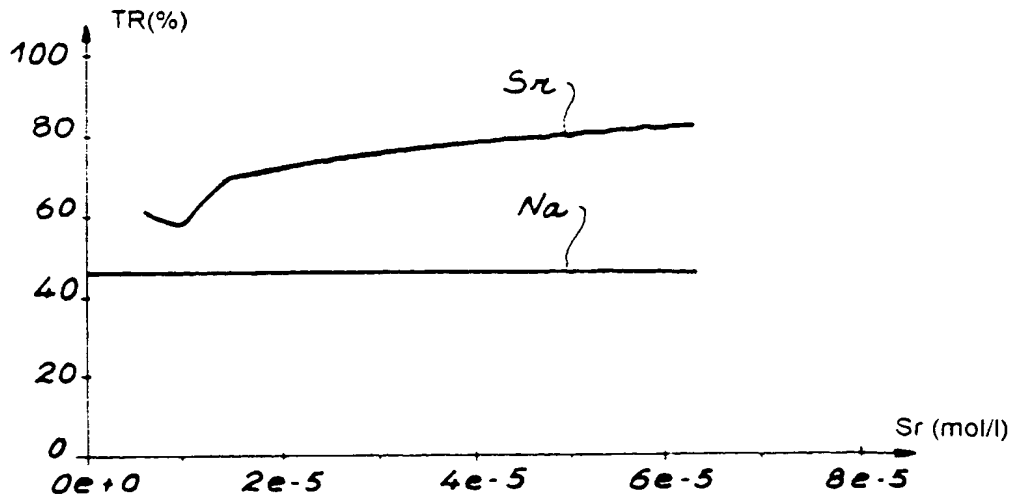


FIG. 9

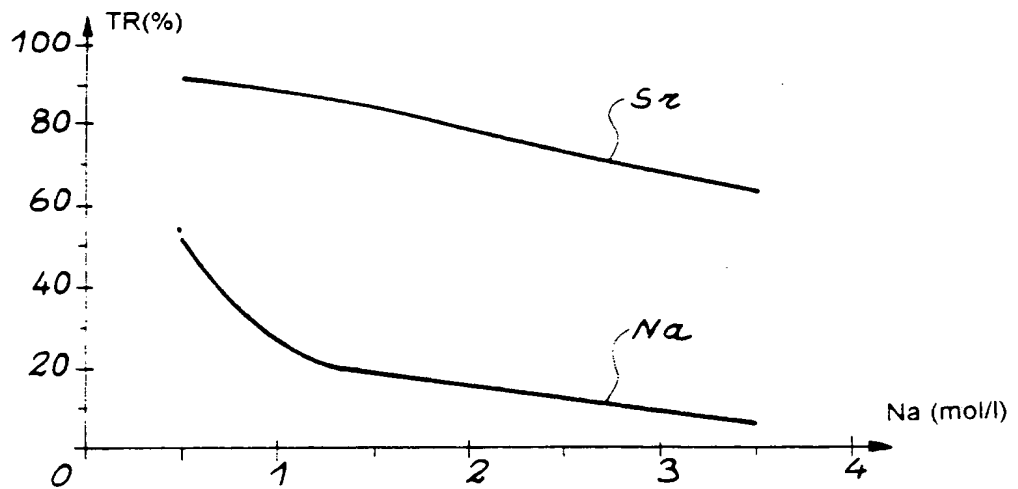
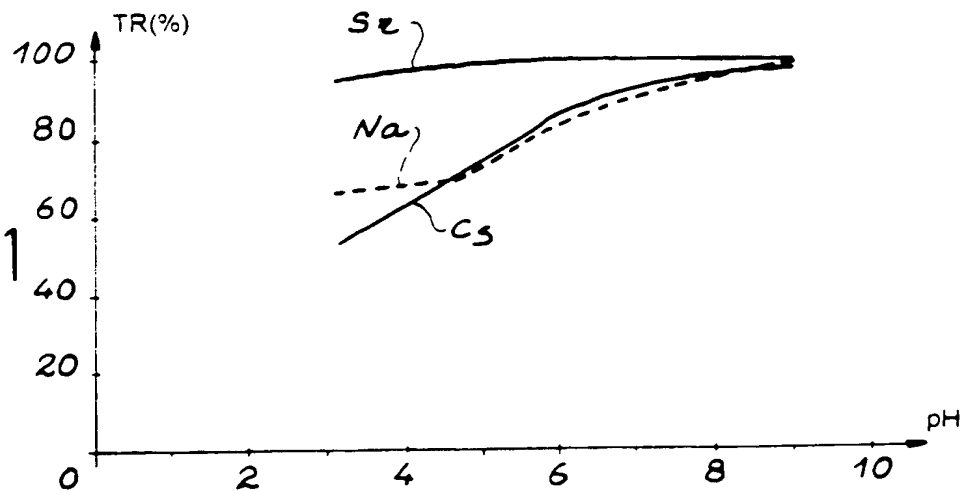


FIG. 11



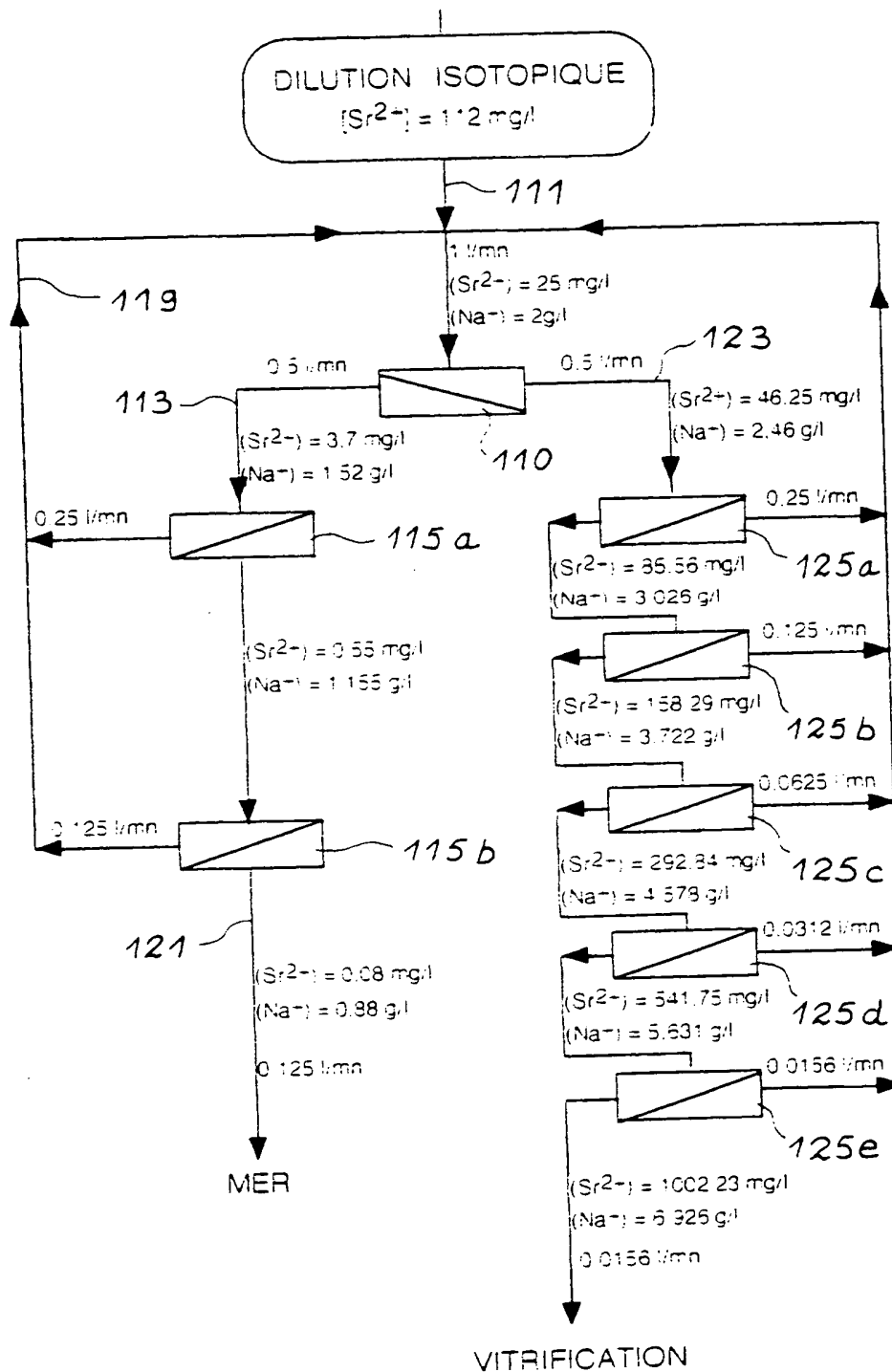


FIG. 10

6/12

2731831

FIG. 12

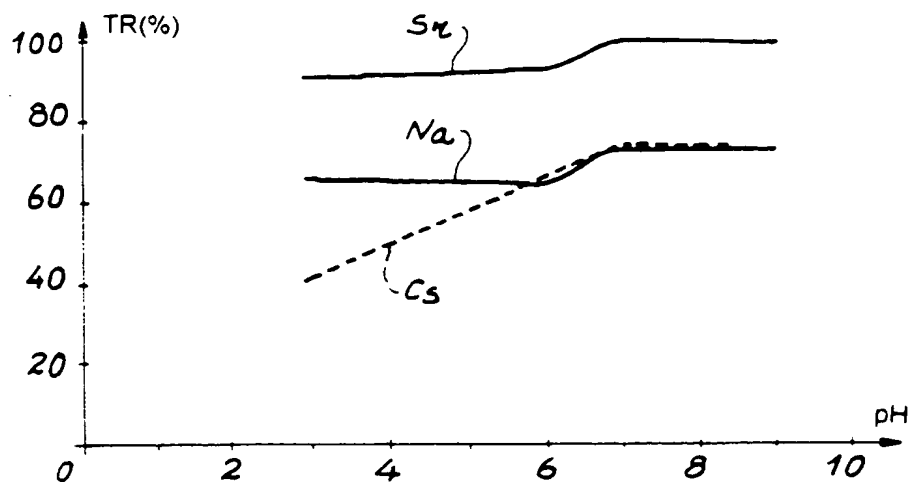


FIG. 13

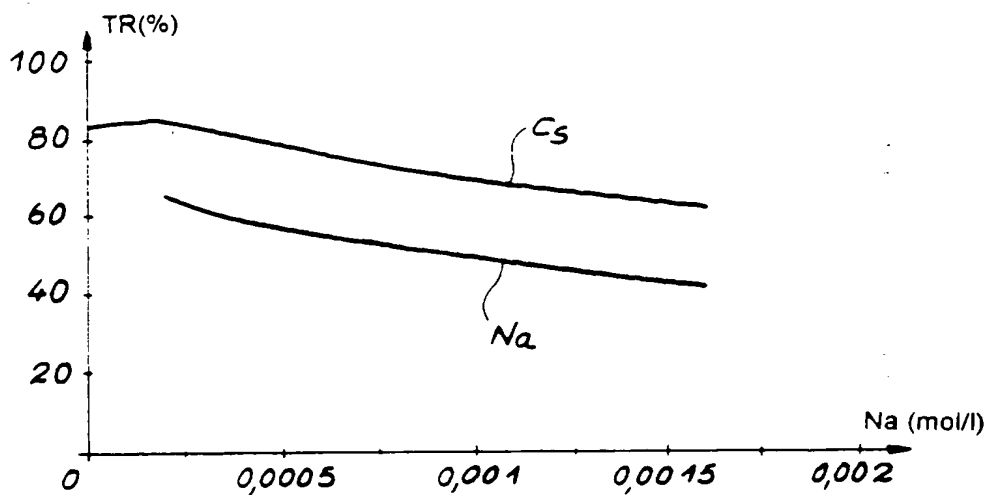
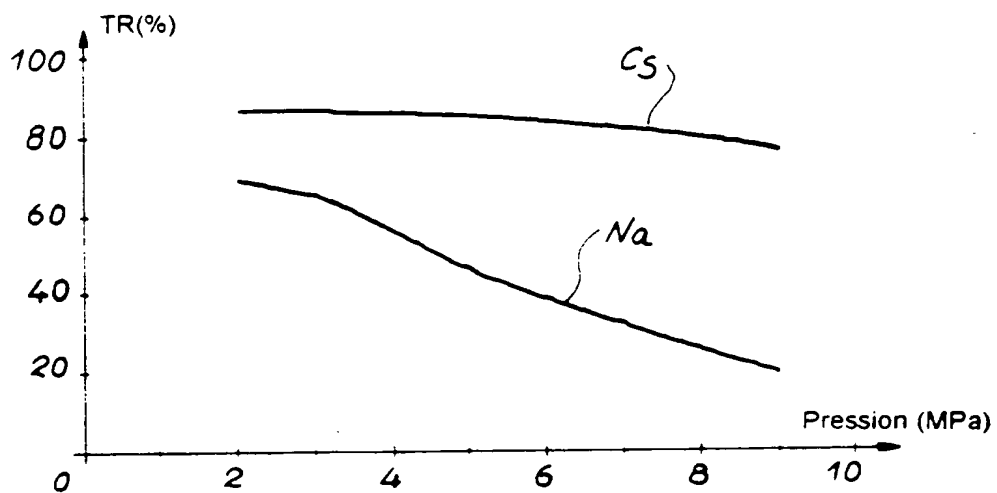


FIG. 14



7/12

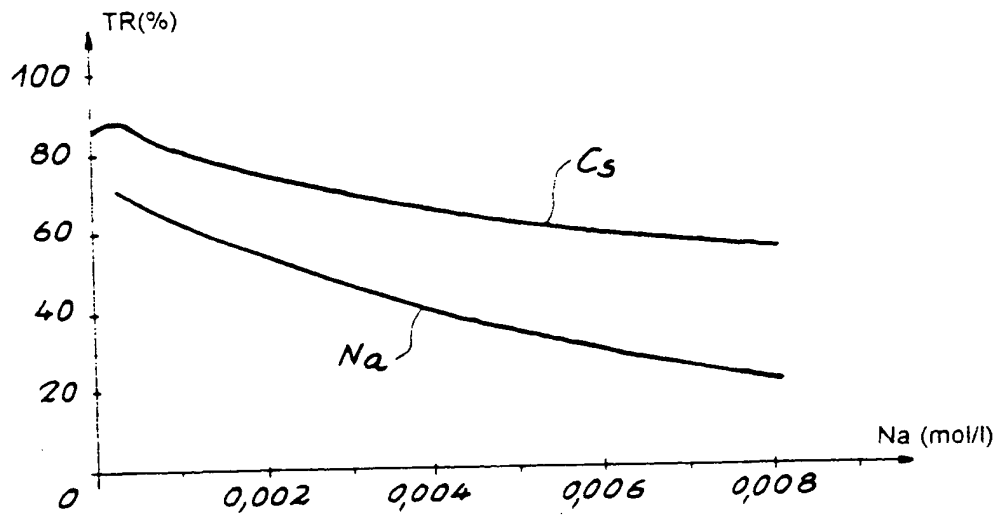


FIG. 15

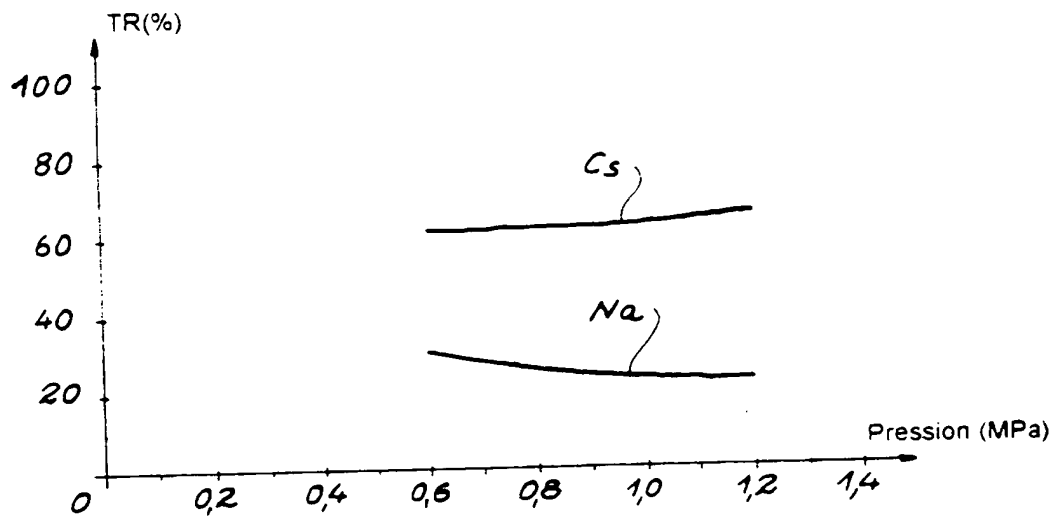


FIG. 16

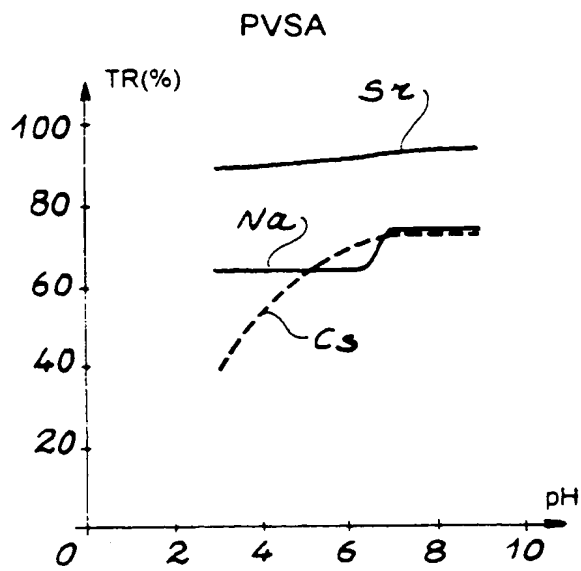


FIG. 17

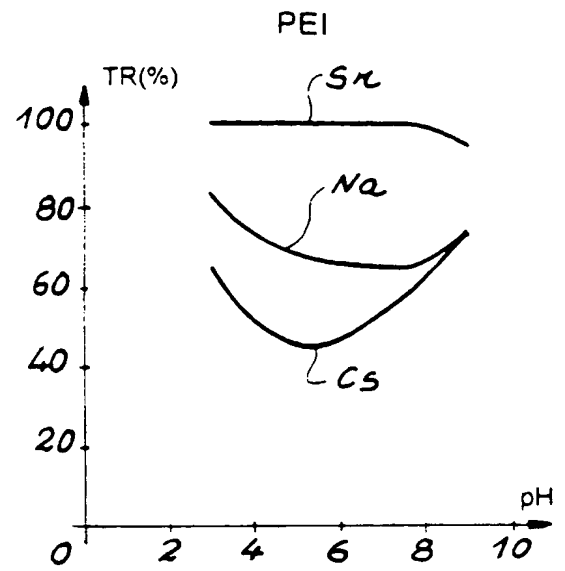


FIG. 18

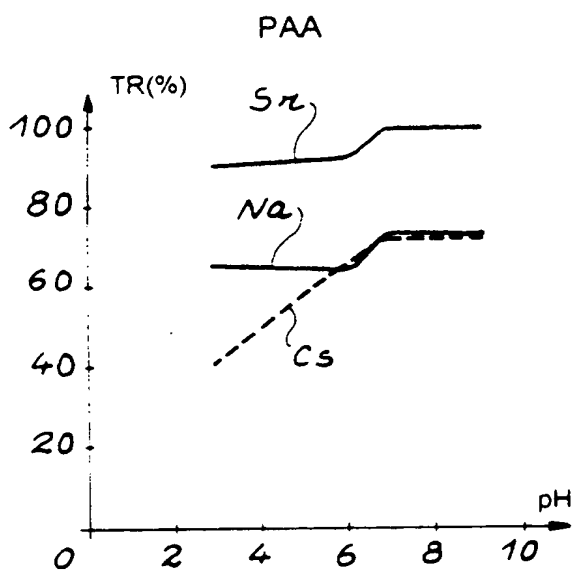


FIG. 19

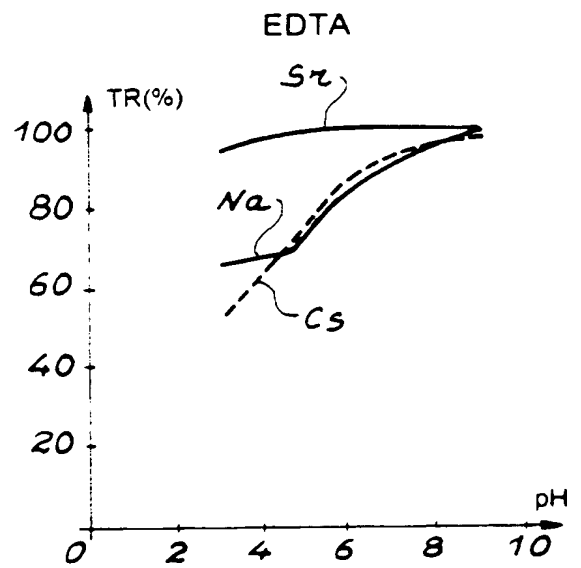


FIG. 20

9/12

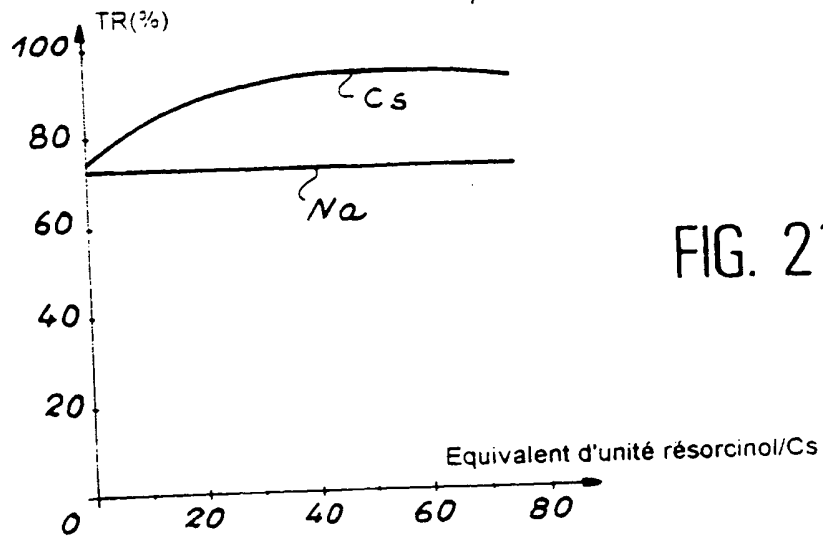


FIG. 21

FIG. 22

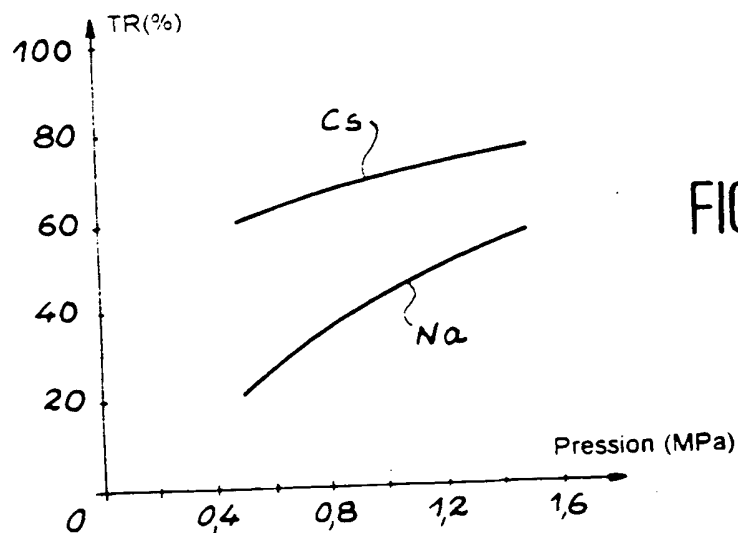
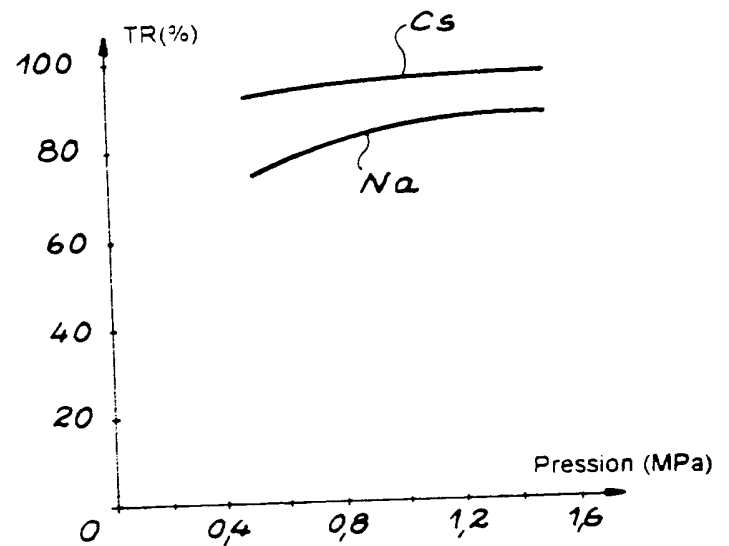


FIG. 23

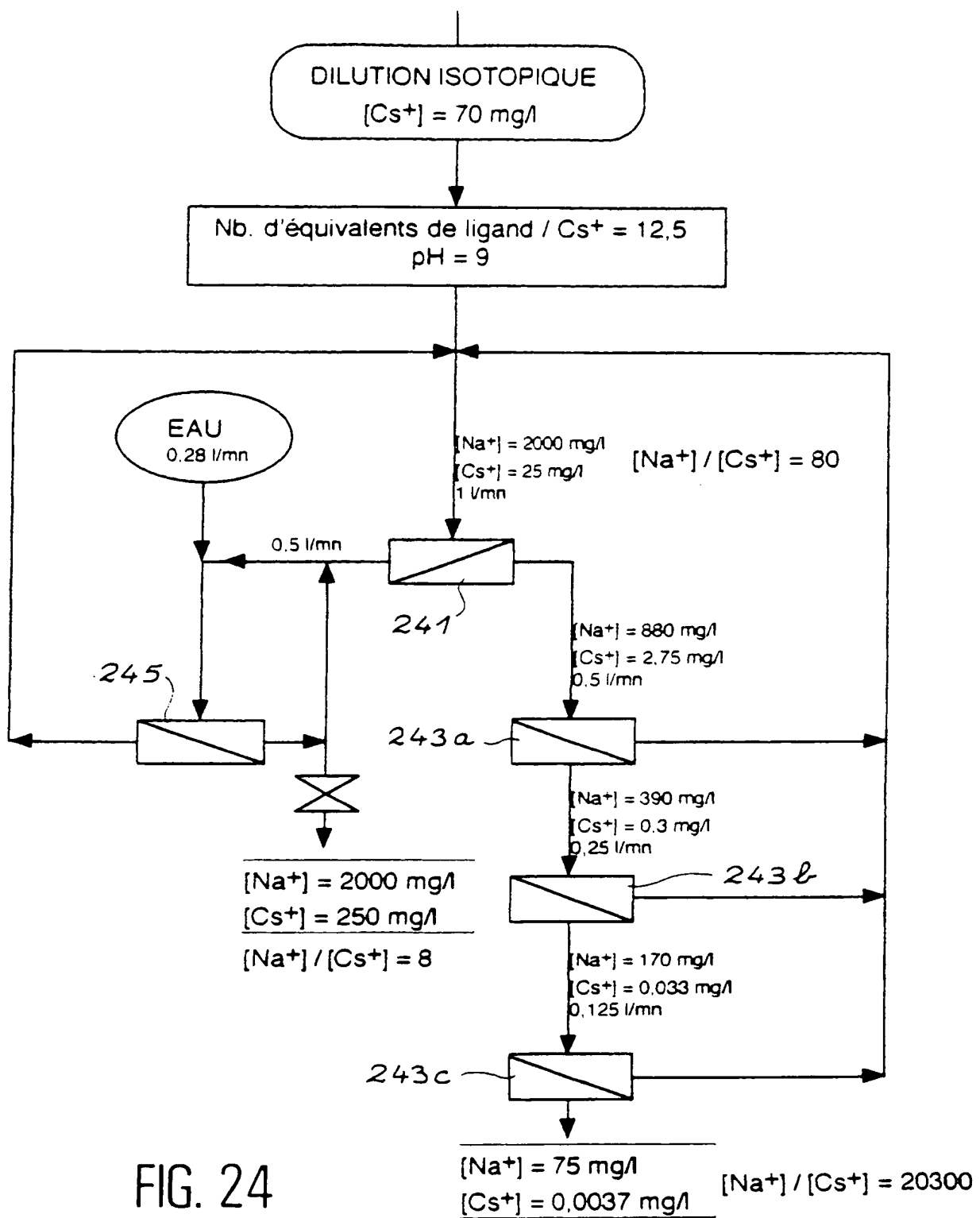


FIG. 24

FIG. 25

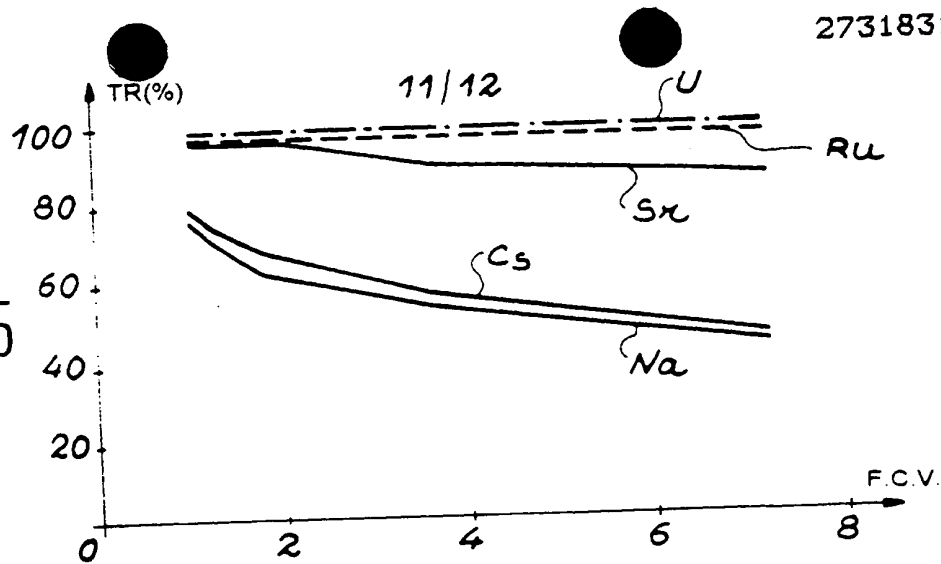


FIG. 27

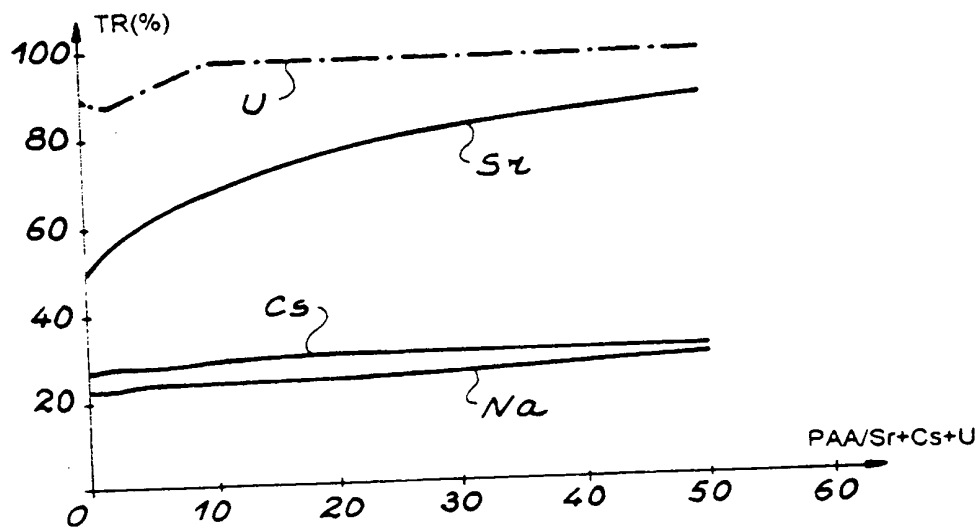
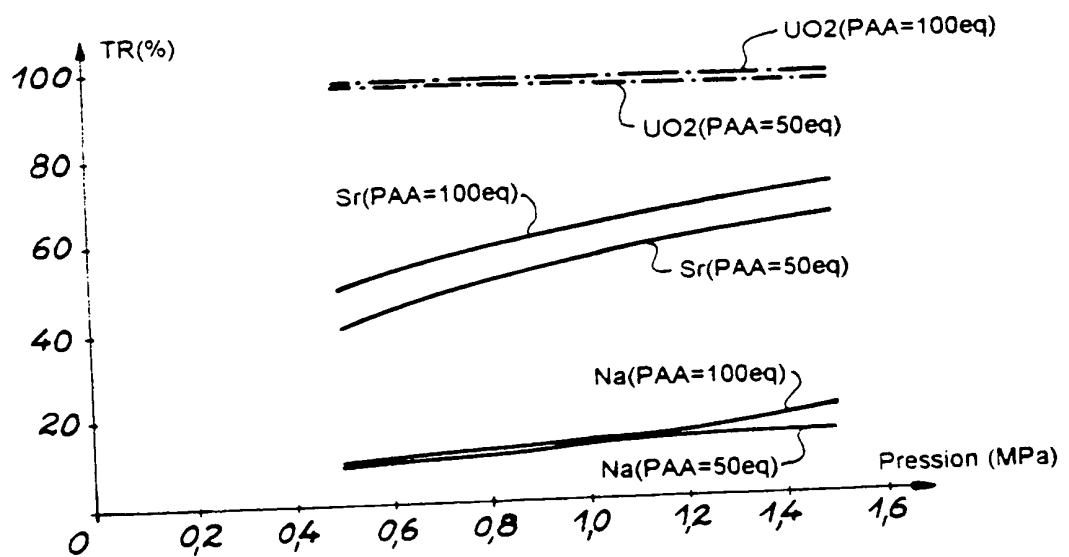


FIG. 28



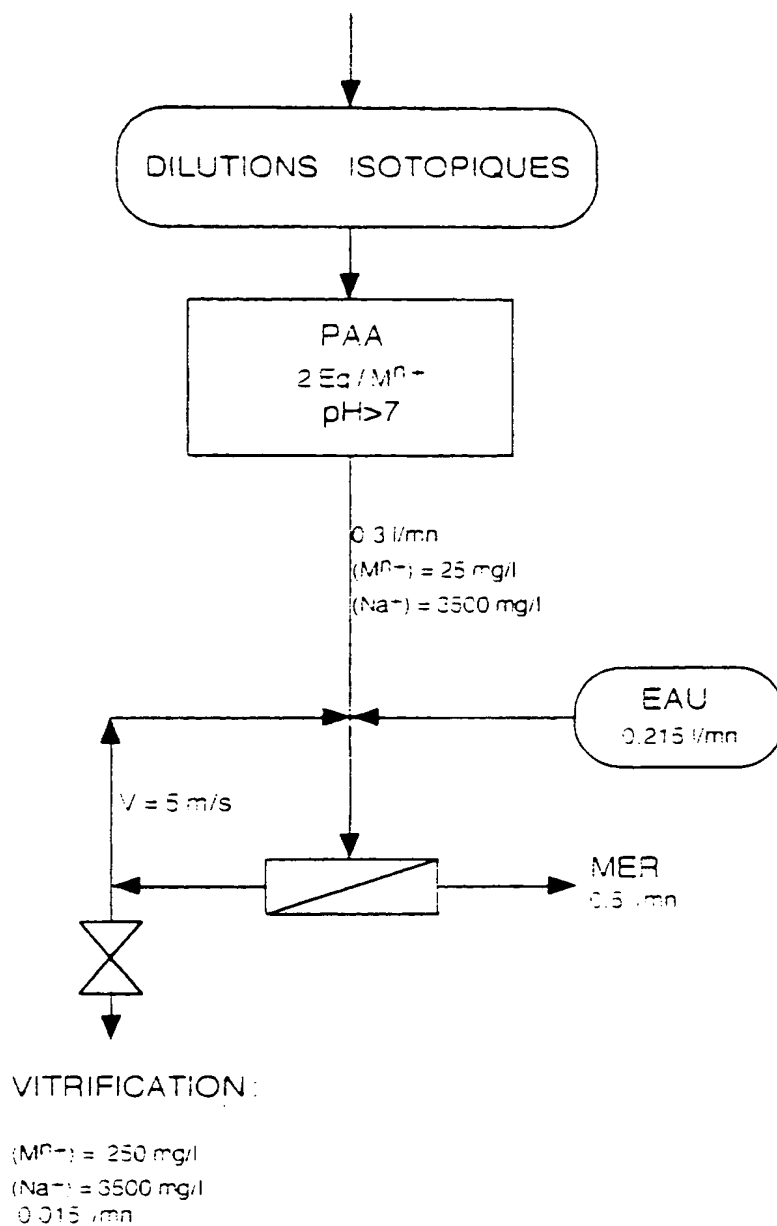


FIG. 26

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y, D	EP-A-0 250 327 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * abrégé; revendications 1,7,8,18; tableau 1 *	1-12
Y	FR-A-2 644 772 (ASAHI KASEI KOGYO) * abrégé; revendications 1,2 *	1-12
Y	EP-A-0 266 945 (BRITISH NUCLEAR FUELS) * abrégé; revendications 1,5,13,14; tableau 7 *	1-12
Y	EP-A-0 497 641 (FRAMATOME) * abrégé; revendications 1,2,7; figure 1 *	1-12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G21F B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
4 Décembre 1995		Nicolas, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		